

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-287844

(43)Date of publication of application : 18.12.1991

(51)Int.Cl.

D04B 21/18

D01F 6/70

D01F 6/78

(21)Application number : 02-087539

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 03.04.1990

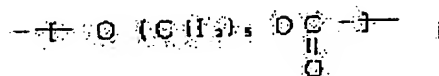
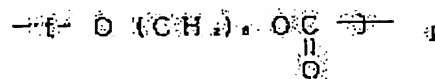
(72)Inventor : MORIFUJI YOSHINORI
YOSHIMORI NORIO

(54) HIGHLY DURABLE STRETCHABLE KNIT FABRIC

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject knit fabric, composed of elastic fiber composed of a specific polyurethane and nonelastic fiber, excellent in stretchability and durability and useful as clothes, etc.

CONSTITUTION: The objective knit fabric composed of elastic fiber and nonelastic fiber, the elastic fiber being composed of a polyurethane, containing an aliphatic copolycarbonate, containing units expressed by formulas I and II as recurring units at (9/1)-(1/9) ratio of the units expressed by formulas I and II and having 300-50000 number-average molecular weight as structural units.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-287844

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)12月18日

D 04 B 21/18
D 01 F 6/70
6/78

Z

6936-3B
7199-3B
7199-3B

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 高耐久性伸縮編地

⑯ 特 願 平2-87539

⑰ 出 願 平2(1990)4月3日

⑱ 発 明 者 森 藤 義 紀 滋賀県草津市南笠町322-163

⑲ 発 明 者 吉 森 憲 雄 大阪府枚方市禁野本町1-8-32

⑳ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

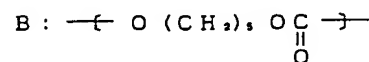
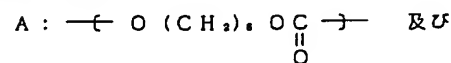
明 細 書

1. 発明の名称

高耐久性伸縮編地

2. 特許請求の範囲

弾性繊維と非弾性繊維とから成り、弾性繊維が、繰返し単位として



を含み、AとBとの割合が9:1～1:9である数平均分子量300～50,000の脂肪族ポリカーボネートを構造単位として含むポリウレタンから成る事を特徴とする伸縮編地。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は着用時において、種々の化学物質に対する耐久性に優れた伸縮編地に関する。

〔従来の技術〕

現在、商業生産されているウレタン弾性繊維と非弾性繊維を交編した編地が種々の生活環境下で使用されているが物理的、化学的な因子が複合された場合の耐久性は充分と言えないものではない。

例えば、最近エアロビクス、ジョギングへの関心の高まりの中で弾性繊維の交編されたレオタードの如きスポーツ衣料が多用される様になったが、運動中の汗や、汗をかく事で体につけている香水等の化粧品が付着した状態で熱及び光に曝露されるケースが増え、従来品の耐久性では不充分とされる場合が多くなってきている。

また、これらのスポーツ衣料は、編地であるが故に糸単独の場合には見られない蓄熱現象があり糸単独では予想されない苛酷な条件で使用される事があり、これらの編地の耐久性の向上が望まれていた。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は着用時において、種々の化学薬品の存在下での耐久性に優れた伸縮編地を提供せんとす

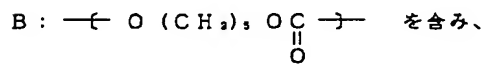
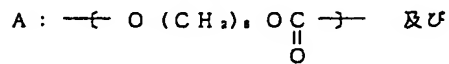
るものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、これらの課題を解決すべく鋭意研究の結果、本発明に到達した。

すなわち本発明は、

弾性繊維と非弾性繊維とから成り、弾性繊維が

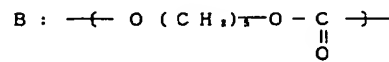
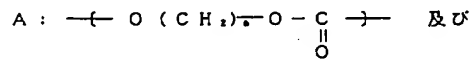


AとBの割合が9:1～1:9である数平均分子量300～50,000の脂肪族コポリカーボネートを構成単位として含むポリウレタンから成る事を特徴とする伸縮織地である。

本発明に用いられる非弾性繊維は合成繊維、再生繊維、天然繊維のいずれでもよく、またこれら繊維の組合せであってもよい。しかし用途がインナー分野の場合、強力的一面からポリアミド系合成繊維が好ましい。また、吸水機能を付与する場合、

することも出来る。

コポリカーボネートの主成分の繰返し単位



の割合は、単位数として9:1～1:9であることが必要である。AとBの割合が9:1～1:9の範囲を外れた場合、弾性回復性、柔軟性、曳糸性が悪化し好ましくない。

弾性回復性、柔軟性、曳糸性的一面からは本発明に用いられる脂肪族コポリカーボネートポリオールにおいて、1,6-ヘキサジオールと1,5-ペンタンジオールの他、1分子内に2以上のヒドロキシル基を持つ化合物の少量を、本発明の効果を損なわない範囲内で、以下に示すコポリマー成分Cとして使用することが好ましい。

即ち

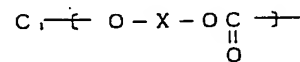
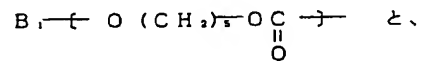
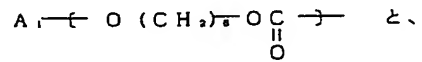
特開平3-287844 (2)

ポリアミド系合成繊維の他に綿糸等を交編してもよい。

ポリアミド繊維としてはナイロン6、ナイロン66等が挙げられ、熔融紡糸した未延伸糸を延伸して得られるポリアミド延伸糸、また、初期ヤング率200kg/mm²～300kg/mm²、破断伸度50%～70%の高速紡糸（紡糸速度4000m/min～6000m/min）されたポリアミド糸も好ましく用いられる。

本発明に用いられるコポリカーボネートは、シネール (Schnell) 著、ポリマー・レビューズ (Polymer Reviews) 第9巻、第9～20頁(1964)に記載された種々の方法により、1,6-ヘキサジオール及び1,5-ペンタンジオールを主成分とし、場合によっては、少量の脂肪族ポリオールを含有する脂肪族ジオールから合成される。

また、特願昭63-190656号公報に記載する方法で、触媒としてジフェニルカーボネート又はジメチルカーボネート又はエチレンカーボネート等の中から単独又は組み合わせて使用し製造



(但し、Xは $\text{---}(\text{CH}_2)_m\text{---}$ 、 $\text{---}(\text{CH}_2)_m\text{---}$ を除く炭素原子数2から10の直鎖又は分岐したアルキレン基又は2価の脂環族炭化水素基を示す。)

で表される構造単位で、AとBとの割合が70:30～30:70で、かつAとBとの和が80～99.9に対して、少なくとも1種以上のCから選ばれるCの割合が、20～0.1であることが好ましい。

本発明では、上記のコポリカーボネートジオールに過剰モルの有機ジイソシアネートを反応させて両末端にイソシアネート基を有するウレタンブレポリマーを製造する。この際用いられる有機ジイソシアネートとしては、例えば、m-およびp-

特開平3-287844 (3)

ーフェニレンジイソシアネート、2,4-および2,6-トリレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、4,4'-ジメチル-1,3-キシリレンジイソシアネート、1-アルキルフェニレン-2,4-および2,6-ジイソシアネート、3-(α -イソシアナートエチル)フェニルイソシアネート、2,6-ジエチルフェニレン-1,4-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニル-ジメチルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルエーテル-4,4'-ジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキシレン-4,4'-ジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等が挙げられる。好ましくは、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネートである。

本発明でいう過剰モルとはポリエステルジオールのモル量と有機ジイソシアネートのモル量の比が1:1.3~1:8.0で好ましくは1:1.5~1:2.5

である。

2官能活性水素化合物としてはエチレンジアミン、1,2-プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、キシリレンジアミン、4,4'-ジフェニルメタンジアミン、ヒドラジン、1,4-ジアミノピペラジシ、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,8-ヘキサジオール、水等の1種またはこれらの2種以上の混合物があげられる。特に好ましいのはジアミン類でありエチレンジアミンが特に好ましい。ウレタン重合体の製造は、溶媒の存在下又は無存在下で行なうてよい。

その場合、ポリウレタンの溶媒としてはN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホンアミド等があげられる。

通常、ポリマージオール1モルに対し1.5~3.0モルの有機ジイソシアネートを溶媒の存在下または非存在下に反応させ、両末端がイソシアネート基であるウレタンプレポリマーを得る。この場合第3級アミンやスズ化合物等の反応を促進する触

媒あるいは酸性の負触媒を使用することもできる。

次いで溶液の状態では2官能性水素化合物により鎖延長反応を行いポリウレタン溶液を得る。

ウレタンプレポリマーを2官能性活性水素含有化合物で鎖延長して得られた重合体は、アミン又はアルコール及びアルキルヒドラジン類等の1官能活性水素含有化合物により常法によって末端停止してもよい。

ポリウレタン中に防曇剤、防霉剤、平滑剤やその他通常添加されるヒンダードフェノール類、ヒンダードアミン類、紫外線吸収剤、第3級アミン化合物、ガス変色防止剤、酸化チタンのような顔料等の添加剤を併用することができる。

本発明に用いられるコポリカーボネート系ウレタン重合体は、紡糸時の可紡性が高く、耐久性に富んでいる為、通常用いられるエーテル系及びエステル系ウレタン重合体と任意に混合した後、紡糸した繊維は、各々の欠点である耐久性が向上するという利点がある。その場合、ポリマー相互の相溶性の点からエステル系ウレタン重合体と混合

する方が好ましい。

本発明に用いられるコポリカーボネート系ウレタン重合体溶液は、常法の乾式又は湿式の紡糸方法によって紡糸することが出来るが、乾式紡糸が好ましい。

紡糸された糸状は仮燃され油剤が付与される。油剤の種類は特に限定されないが、一般に使用されるジメチルポリシロキサンのほか、メチル基の一部を他のアルキル基やフェニル基で置換したジオルガノポリシロキサン、エポキシ基、アミノ基、ビニル基等を導入した変性ポリシロキサンのようなオルガノポリシロキサンや鉱物油を主成分とした油剤が好ましい。特にコポリカーボネートジオールをソフト成分として使用したポリウレタンに対してはオルガノポリシロキサン主体のストレートオイルが特に好適である。

本発明において、編組織はハーフトリコット、サテントリコット、逆ハーフト編、ダブルアトラス編、ダブルデンビー編など2枚以上の筵で編成可能なものであれば全て適応できる。

特開平3-287844 (4)

また、本発明に用いられるポリウレタン系のデニールは20d～490dが好ましい。

交編する非弾性繊維がポリアミド系の場合、交編する両者の比率は、組織や使用する糸の太さによって非常に広い範囲のものがあるが、ポリウレタン系とポリアミド系の以下に示すデニール比が0.3～6の範囲が好ましい。

$$\frac{\text{ポリウレタン系のデニール}}{\text{ポリアミド系のデニール}} = \frac{\text{ポリウレタン系のデニール}}{\text{ポリアミド系のデニール}}$$

次に本発明を更に具体的に説明する。

<ポリカーボネートジオールの数平均分子量>

ポリカーボネートジオールの数平均分子量はOH価によって求めた。構成成分A、B、Cの割合は、強アルカリジオールを分解した後、C、C又はL、Cによってその相当するアルコールを測定する方法、又は、ジオール製造時の仕込み原料に対する反応量と未反応量の測定又は、NMRによる測定のいずれか又は組み合わせる方法によって求めることが出来る。

ポリカーボネートジオールの数平均分子量は、

- f ; 0.5 N-KOHエタノール溶液の力価
S ; ポリカーボネートジオール量(g)
W_a ; 空試験用無水フタル酸ビリジン液量(g)
W_s ; サンプルと反応させる無水フタル酸ビリジン液量(g)
ℓ_a ; 空試験の滴定量 (ml)
ℓ_s ; サンプルの滴定量 (ml)

(実施例)

ウレタン重合における組成はコポリカーボネートジオール：4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートが1：1.96モル比、ジエチルアミン：エチレンジアミンが4.6：95.4モル比で重合した。

実施例に使用したポリカーボネートジオールの数平均分子量は、2800～3600のもので又、比較例のポリテトラメチレングリコールの数平均分子量は、2000のもの、ポリエステルジオール（アジピン酸：エチレングリコール：1.4ブタンジオールは1.00：0.6：0.4モル比）は、両末端が水酸基で数平均分子量が2500のものを使用し、上記の組成に従って、前記、ウレタン重合の代表例に準

次式で算出される。

$$\text{数平均分子量 (Mn)} = 112200 / \text{OH 価}$$

<OH 価の測定>

無水フタル酸ビリジン液（無水フタル酸42g/ビリジン300cc）を三角フラスコに約10g精秤（W_s）し、サンプル（ポリカーボネートジオール）を約5g精秤（S）し、三角フラスコ上部には冷却管を取付けて100℃のグリセリンバス内で2時間反応させる。

次に、室温迄冷却した後、ビリジン水溶液（ビリジン200cc/蒸留水100cc）を冷却管の上部から、洗浄を含め約20g注入し、完全に混合する。空試験として同様の操作を、サンプルのみ入れずに行ないその時の無水フタル酸ビリジン液量を（W_a）とする。その後、0.5 N-KOHエタノール溶液で滴定する。（ℓ_a）

空試験も同様に滴定する。（ℓ_s）

OH 価の算出は次式で表わされる。

$$\text{OH 価} = 28.05 \times f \times \left\{ \frac{\left(\frac{\ell_a}{W_a \times W_s} \right) - \ell_s}{S} \right\}$$

じた方法でウレタン重合させた。

ウレタン重合の代表例を挙げると両末端に水酸基をもつコポリカーボネートジオール（A：65、

B：32、Cの $\text{—OCH}_2\text{CH}_2\text{—O—C(=O)—}$ ：3、なる場合で、かつ数平均分子量 3600）1800g、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート240g、N,N'-ジメチルアセトアミド1150gを、窒素ガス気流中で40℃において3時間攪拌しつつ反応させてプレポリマーのN,N'-ジメチルアセトアミド溶液を得た。次いで、これを室温に冷却した後、乾燥したN,N'-ジメチルアセトアミド1900gを加え、室温で攪拌しながら溶解させて均一なプレポリマー溶液とした。

これとは別に、エチレンジアミン26.9g、ジエチルアミン3.13g、N,N'-ジメチルアセトアミド1780gからなる溶液を準備しておき、これにプレポリマー溶液を激しく攪拌しながら滴加する。滴加と同時に徐々に粘度が上がり、滴加終了後約30分攪拌後、30℃で1200ポイズの粘稠液

特開平3-287844 (5)

を得た。

第1表に示す実施例A-1～A-5及び比較例B-1の各種ジオールを用いたウレタン重合反応後の粘度は30℃、ポリマー濃度30%（N,N'-ジメチルアセトアミド溶液）で、1600～1200ポイズの粘稠液であった。

この重合体に二酸化チタン4%（重量%以下同じ）、4,4'-ブチリデンビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）2%、2-（2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール0.7%を添加した。

上記のウレタン重合液を紡速400m/minの条件で乾式紡糸し、第1表の実施例A-1～A-5及び比較例B-1、B-2に示す40デニールのウレタン弾性繊維、即ち、コポリカーボネートを使用したウレタン弾性繊維のサンプル糸A-1～A-5、及びサンプル糸B-1～B-2を得た。

上記サンプル糸A-1及びB-1～B-2を用いて、2-ウェイトリコットを作った。

すなわち、

フロント：ナイロン 50 d / 17 f ブライト
Y型断面糸

バック：スパンデックス 40 d

のように糸を配し、

編条件：28ゲージ フロントランナー

172cm、バックランナー 75cm

で編成した。次いで生機を染色仕上げした。

仕上性量：仕上巾 180cm

コース/ウエル 105/65

に仕上げた。

これらの編地を縫製してレオタードを作り、着用による評価を実施した。

サンプル糸A-1によるものを実施例1、サンプル糸B-1、B-2によるものを比較例1、2とした。

これらのレオタードを着用し、以下に述べる耐久性評価を行った。

3時間着用して運動し洗濯して日陰干しする事を1サイクルとして、繰返し着用し、着用開始

前のパワーの30%のパワーとなるに要したサイクル数を測定する。

パワー：レオタードの一部を切り取る事なくテンシロンでチャック長10cmで測定。80%伸長を3回繰り返し3回目の80%伸長時の強力を測定する。

（以下余白）

特開平3-287844 (6)

第 1 表

サンプル No.	ポリカーボネートジオールの原料ジオールの組成割合				ポリカーボ ネートジ オールの分子 量	破断強度 (g)	破断伸度 (%)	原糸耐久性評価		
	1,6ヘキサン ジオール	1,5ペンタン ジオール	その他ジオール (Ⅰ)	その他ジオール (Ⅱ)				耐熱性 時 間 (秒)	耐化学薬品性	
									化粧品	汗 液
() 内は繰り返し単位の割合										
A	B	C	C							
A-1	(65)	(32)	エチレングリコール (3)	——	3600	62	818	125	73	52
A-2	(30)	(50)	1,4ブタンジオール (15)	——	2800	63	625	123	75	48
A-3	(45)	(45)	ネオペンチルグリコ ール (10)	——	3000	60	642	120	70	45
A-4	(50)	(30)	エチレングリコール (5)	1,4ブタンジオール (15)	3100	61	598	126	68	54
A-5	(60)	(30)	エチレングリコール (5)	ネオペンチルグリコ ール (5)	3500	64	612	121	72	50
B-1	——	——	ポリテトラメチレングリコール (100) (分子量2000)		/	62	593	120	65	42
B-2	——	——	ポリエステルジオー ル (100) (分子量2500)			64	650	85	68	45

第 2 表

	使用されている弾性繊維の種類	パワーが初期の30%になるサイクル数
実施例 1	A-1	89
比較例 1	B-1	53
比較例 2	B-2	48

<原糸での評価>

強度、伸度、弾性回復率:

東洋ポールドウィーン製テンシロンUTM-III-100型の引張試験機により(温度20℃、湿度65%)の条件下で測定した。

(7) 強度、伸度:

5cmの試料長のものを、1000%/分の速度で伸長した時の値である。

耐熱性

10cmの試料長のものを50%伸長した状態で、スコアロール(KAO-ATLAS 化学社スコアロールC

-75) 2g/ℓ及び酢酸と酢酸アンモニウムでPH=4に調整した水溶液中で60分煮沸した後、水洗後45℃で乾燥した試料を作る。

再び15cmまで伸長し200℃に加熱された金属面に接触させ切断に要する秒数を測定する。

耐化学薬品性

① 化粧品

耐熱性と同じ様に50%伸長下でPH4で前処理を行った糸を準備する。50%伸長したまま市販の化粧品(資生堂メモリアル)に60℃×30分間浸漬し60℃の乾熱雰囲気中に8時間暴いた後に強力をテンシロンで測定する。これを1サイクルとして強力が初期強力の30%になるサイクルを調べる。

② 汗液

耐熱性と同じ様に50%伸長下でPH4で前処理を行った糸を準備する。50%伸長したまま、酸性汗液に60℃×30分間次いでアルカリ汗液に60℃×30分間浸漬し、60℃の乾熱雰囲気中に8時間暴いた後に強力をテンシロ

特開平3-287844 (7)

ンで測定する。これを1サイクルとして強力が初期強力の30%になるサイクルを調べる。

第1表でわかる様に本発明に用いられる弾性繊維自体の耐久性は、従来の弾性繊維とさほど差はないが、第2表より、本発明の伸縮編地は、上記弾性繊維を用いることにより、従来の伸縮編地に比べて、着用時において、汗をかいてそれにより化粧品が編地に付着し蓄熱される状態にさらされた場合の耐久性が格段に優れたものである事がわかる。

〔発明の効果〕

本発明の伸縮編地は、着用時において汗、使用している化粧品及び熱に対する耐久性が優れたものである。

特許出願人 旭化成工業株式会社